

EP0721354

Publication Title:

POWDER-FORM POLYMERS CAPABLE OF ABSORBING AQUEOUS LIQUIDS, METHOD OF PREPARING THEM AND THEIR USE AS ABSORBENTS

Abstract:

Abstract not available for EP0721354

Abstract of corresponding document: US5672633

PCT No. PCT/EP94/03153 Sec. 371 Date Mar. 26, 1996 Sec. 102(e) Date Mar. 26, 1996 PCT Filed Sep. 21, 1994 PCT Pub. No. WO95/09014 PCT Pub. Date Apr. 6, 1995 The present invention relates to powdery, insoluble, water-swellaable, cross-linked polymers absorbing water, aqueous or serous liquids, which are formed of a) 55-99.9%-wt. polymerized unsaturated, polymerizable acid-groups-comprising monomers which are neutralized to the extent of at least 25 mol-%, b) 0-40%-wt. polymerized unsaturated monomers which are co-polymerizable with a), c) 0.1-5.0%-wt. of a cross-linking agent, and d) 0-30%-wt. of a water-soluble polymer, with the weight amounts of a) to d) being relative to anhydrous polymer, and the polymer powder is heated with an at least bifunctional compound reactive with acid groups to a temperature of 150 DEG C.-250 DEG C. under cross-linkage of the surface, and the polymer powder that is thus already surface-cross-linked is subjected to a repeated surface-cross-linking treatment using an at least bifunctional compound reactive with acid groups at a temperature of 150 DEG to 250 DEG C. The present invention further relates to a process for the production of these polymers and to their use as absorbents for water and aqueous liquids, in particular in constructions for the absorption of body fluids, and in current-conducting or light-transmitting cables, as component in packing materials, as soil improver, and as artificial soil for plant breeding. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide bec

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>



(54) Title: POWDER-FORM POLYMERS CAPABLE OF ABSORBING AQUEOUS LIQUIDS, METHOD OF PREPARING THEM AND THEIR USE AS ABSORBENTS

(54) Bezeichnung: PULVERFÖRMIGE, WÄSSRIGE FLÜSSIGKEITEN ABSORBIERENDE POLYMERE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG ALS ABSORPTIONSMITTEL

(57) Abstract

The invention concerns insoluble powder-form water-swellaable crosslinked polymers capable of absorbing aqueous or serous fluids, the polymers being made up of: a) 55-99.9 % by wt. of polymerized insaturated acid-group-containing monomers which are at least 25 mol % neutralized, b) 0-40 % by wt. of polymerized unsaturated monomers which are copolymerizable with (a), c) 0.1-5.0 % by wt. of a crosslinking agent, and d) 0-30 % by wt. of a water-soluble polymer, the amounts of (a) to (d) being expressed relative to the anhydrous polymer. The polymer powder is heated to a temperature of 150-250 °C with an at least bifunctional compound capable of reacting with acids to crosslink the surface and the surface-crosslinked polymer powder is subjected to a further surface-crosslinking treatment at a temperature of 150-250 °C with an at least bifunctional compound capable of reacting with acids. The invention also concerns a method of preparing polymers of this kind and their use as absorbents for water and aqueous liquids, in particular in articles designed to absorb body fluids and in current-carrying or light-carrying cables, as a component of packaging material, as a soil improver and as artificial soil for use in plant breeding.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft pulverförmige, unlösliche, wasserquellbare, vernetzte, Wasser, wäßrige oder seröse Flüssigkeiten absorbierende Poymerisate, gebildet aus a) 55-99,9 Gew.-% polymerisierten ungesättigten, polymerisierbaren, säuregruppenenthaltenden Monomeren, die zu mindestens 25 Mol % neutralisiert sind, b) 0-40 Gew.-% polymerisierten ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren, c) 0,1-5,0 Gew.-% eines Vernetzungsmittels und d) 0-30 Gew.-% eines wasserlöslichen Polymeren, wobei die Gewichtsmengen a) bis d) auf wasserfreies Polymer bezogen sind, und das Polymerisatpulver mit einer mindestens zweifunktionellen, mit Säuregruppen reaktionsfähigen Verbindung auf eine Temperatur von 150 °C - 250 °C unter Vernetzung der Oberfläche erhitzt wird und das so oberflächlich bereits vernetzte Polymerisatpulver einer nochmaligen oberflächenvernetzenden Behandlung mit einer mindestens zweifunktionellen, mit Säuregruppen reaktionsfähigen Verbindung bei einer Temperatur von 150 bis 250 °C unterworfen wird. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung derartiger Polymerisate sowie ihre Verwendung als Absorptionsmittel für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten, insbesondere in Konstruktionen zur Aufnahme von Körperflüssigkeiten sowie in strom- oder lichtleitenden Kabeln, als Komponente in Verpackungsmaterialien, als Bodenverbesserungsmittel und als künstlicher Boden zur Pflanzenzucht.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Pulverförmige, wäßrige Flüssigkeiten absorbierende Polymere, Verfahren zur ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Absorptionsmittel

Die Erfindung betrifft pulverförmige, vernetzte Wasser und wäßrige Flüssigkeiten absorbierende, als Superabsorber bezeichnete Polymere mit verbesserten Quellungseigenschaften und verbessertem Rückhaltevermögen für wäßrige Flüssigkeiten, ein Verfahren zur Herstellung dieser Polymeren sowie ihre Verwendung in absorbierenden Sanitärartikeln und in technischen Bereichen.

Superabsorber sind wasserunlösliche, vernetzte Polymere, die in der Lage sind, unter Quellung und Ausbildung von Hydrogelen große Mengen an Körperflüssigkeiten, wie Urin oder Blut oder andere wäßrige Flüssigkeiten aufzunehmen und die absorbierte Flüssigkeitsmenge unter einem bestimmten Druck zurückzuhalten. Wegen dieser charakteristischen Absorptionseigenschaften finden die Polymeren hauptsächlich Anwendung in Sanitärartikeln, z. B. in Babywindeln und Damenbinden.

Bei den gegenwärtig kommerziell verfügbaren Superabsorbern handelt es sich um vernetzte Polyacrylsäuren oder vernetzte Stärke-Acrylsäure-Pfropfpolymerisate, die teilweise mit Natron- oder Kalilauge neutralisiert sind. Die Herstellung von pulverförmigen Superabsorbern erfolgt prinzipiell nach zwei Methoden:

Nach der ersten Methode wird teilneutralisierte Acrylsäure in wäßriger Lösung in Gegenwart eines multifunktionellen Vernetzers durch radikalische Polymerisation in ein Gel überführt, das dann zerkleinert, getrocknet, gemahlen und auf die gewünschte Partikelgröße abgesiebt wird. Die Lösungspolymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Die Patentliteratur weist ein breites Spektrum an Variationsmöglichkeiten hinsichtlich der Konzentrationsverhältnisse, Temperaturen, Art und Menge der Vernetzer und Initiatoren aus. Typische Verfahren sind z. B. in den Patenten US 4 286 082, DE 27 06 135 und US 4 076 663 beschrieben.

Die zweite Methode umfaßt das inverse Suspensions- und Emulsionspolymerisationsverfahren. In diesen Prozessen wird eine wäßrige, teilneutralisierte Acrylsäurelösung mit Hilfe von Schutzkolloiden oder Emulgatoren in einem hydrophoben, organischen Lösungsmittel dispergiert und durch Radikalinitiatoren die Polymerisation gestartet. Nach Beendigung der Polymerisation wird das Wasser aus dem Reaktionsgemisch

azeotrop entfernt, das Polymerprodukt abfiltriert und getrocknet. Die Vernetzungsreaktion kann durch Einpolymerisieren eines in der Monomerenlösung gelösten polyfunktionellen Vernetzers und/oder durch Reaktion geeigneter Vernetzungsmittel mit funktionellen Gruppen des Polymeren während einer der Herstellungsschritte erfolgen. Das Verfahrensprinzip ist beispielsweise in den Patenten US 43 40 706, DE 37 13 601 und DE 28 40 010 beschrieben.

Während bei der Entwicklung der Superabsorber zunächst allein das sehr hohe Quellvermögen bei Kontakt des Absorbers mit der Flüssigkeit, auch als freie Quellkapazität bezeichnet, im Vordergrund stand, hat sich später gezeigt, daß es nicht nur auf die Menge der absorbierten Flüssigkeit, sondern auch auf die Festigkeit des gequollenen Gels ankommt. Das Absorptionsvermögen, Quellvermögen oder freie Quellkapazität genannt, einerseits, und die Gelfestigkeit andererseits, stellen jedoch gegenläufige Eigenschaften dar, wie aus US 32 47 171 und US Re 32 649 bekannt ist. Das bedeutet, daß Polymere mit besonders hohem Absorptionsvermögen nur eine geringe Festigkeit des gequollenen Gels aufweisen, mit der Folge, daß das Gel unter einem angewendeten Druck, bei Belastung durch das Körpergewicht deformierbar ist und gleichzeitig die weitere Flüssigkeitsverteilung und Flüssigkeitsaufnahme verhindert wird. Nach der US Re 32 649 soll daher ein ausgewogenes Verhältnis der Eigenschaften derartiger Superabsorber in einer Windelkonstruktion zwischen Flüssigkeitsaufnahme, Flüssigkeitstransport und Trockenheit der Windel auf der Haut gewährleistet sein. Dabei kommt es nicht nur darauf an, daß das Polymere, nachdem es zunächst frei quellen konnte, die Flüssigkeit unter nachfolgender Einwirkung eines Drucks zurückhalten kann, sondern auch darauf, Flüssigkeiten auch gegen einen gleichzeitig wirkenden, d.h. während der Flüssigkeitsabsorption, ausgeübten Druck aufzunehmen, wie es unter praktischen Gegebenheiten geschieht, wenn eine Person auf einem Sanitärartikel sitzt, liegt, oder wenn es beispielsweise durch Beinbewegung zur Einwirkung von Scherkräften kommt. Diese spezifische Absorptionseigenschaft wird beispielsweise nach EP 0 339 461 A als Aufnahme unter Druck (AUL) bezeichnet.

Um superabsorbierende Polymeren bereitzustellen, welche die erforderliche Eigenschaftskombination, d. h. eine hohe Retentionskapazität, eine hohe Gelstärke und hohes Aufnahmevermögen unter Druck besitzen, ist es, wie bekannt, erforderlich, die pulverförmigen Polymeren nachträglich zu behandeln.

In der EP 0 083 022 B1, DE-OS 33 14 019 und DE 35 23 617 A1 wird eine oberflächenvernetzende Behandlung der Polymeren mit Verbindungen beschrieben, die min-

destens zwei funktionelle mit Carboxylgruppen reaktionsfähige Gruppen enthalten, wobei insbesondere Polyole genannt werden.

Nach DE 40 20 780 C1 wird eine unter Druckbelastung verbesserte Quellfähigkeit eines superabsorbierenden Polymeren durch die Erwärmung des Polymerpulvers mit einem Alkylencarbonat, das gegebenenfalls mit Wasser und/oder Alkohol verdünnt aufgetragen wird, erreicht.

Durch die Nachbehandlung wasserquellbarer pulverförmiger Polymeren mit Verbindungen, die mit mehr als einer funktionellen Gruppe des Polymeren reagieren können, kommt es aber zwangsläufig gleichzeitig zu einer Abnahme der Quellkapazität. Die Abnahme der Quellkapazität durch die Nachbehandlung wird nach Angaben in EP 0 089 022 B1 und EP 0 450 923 A besonders hoch, wenn die Menge an Nachbehandlungsmittel zu groß gewählt wird.

Die Abnahme der Quellkapazität bzw. der Retention erfolgt demnach zwangsläufig, weil die Nachbehandlung eine zusätzliche Vernetzung der wasserquellbaren Polymerpartikel hervorruft.

Nach dem in DE 40 20 780 C1, EP 0 450 924 A und EP 0 339 461 A angegebenen Stand der Technik werden durch die Nachbehandlung wasserquellbarer, teilchenförmiger Polymeren wasserquellbarer Harze gewonnen und verwendet, die eine verbesserte Quellfähigkeit unter Druckbelastung zeigen, deren Retention mit Zunahme der Vernetzungsdichte und bei zunehmender Druckbelastung, beispielsweise von 20 g/cm² auf 60 g/cm² von 26 g/g auf 8 g/g abnimmt. Der Sachverhalt ist zusammenfassend unter Berücksichtigung der Belegungsdichte in Tabelle 1 dargestellt.

Der aus verständlichen ästhetischen und unter wirtschaftlichen und ökologischen Aspekten zunehmenden Tendenz, die Sanitärartikel immer kleiner und dünner zu gestalten, kann vor allem dadurch entsprochen werden, daß man beispielsweise den großvolumigen Fluffanteil in Windeln reduziert und gleichzeitig den Anteil an Superabsorber erhöht. Hierbei muß der Superabsorber allerdings zusätzliche Aufgaben in Bezug auf Flüssigkeitsaufnahme und -transport übernehmen, die vorher vom Fluff erfüllt wurden.

Die Verwendung herkömmlicher Superabsorber in Windeln mit Anteilen von 40 oder 60 Gew% Superabsorber ist jedoch mit erheblichen Nachteilen verbunden, die den Einsatz

Tab. I

Tab. I

	Behandlungs- mittel		Teabag Retention	Aufnahme unter Belastung bei				
	Art	Menge		0	14	20	40	60 g/cm²
g/g								
DE 40 20 780				Belegungsdichte : 31,6 mg/cm²				
Pulver A	-	-	45 ¹⁾					6 ²⁾
Beisp. 9	EC ⁴⁾	0,5	43					28
10	EC	1,0	41					32
11	EC	1,5	40					34
12	EC	2,0	37					34
13	EC	2,5	32					32
EP A 04 50 924				Belegungsdichte : 5,2 mg/cm²				
Pulver A 1	-	-	54 ²⁾					10 ³⁾
Beisp. 1	GL ⁵⁾	0,75	42					25
Pulver A 2	-	-	62					9,5
Beisp. 3	GL	1,0	43					29
EP A 03 39 461				Belegungsdichte : 31,6 mg/cm²				
Tab. B Beisp. 1	keine Angabe			42		26 ³⁾	13	8

1) 30 Min. abgeschleudert
 2) 60 Min.
 3) 30 Min.
 4) Ethylencarbonat
 5) Glycerin

1 psi = 6,895 · 10³ Pa

- 5 -

kommerziell erhältlicher Produkte stark einschränken. Als Ursache hierfür ist das bekannte Phänomen des "gel blocking", hervorgerufen durch koaguliertes Gel, und die damit verbundene Verringerung der Absorptionsgeschwindigkeit und -menge, insbesondere bei erhöhter Druckbelastung anzusehen. Es bestand daher die Aufgabe Polymerisate bereitzustellen, die als Superabsorber zur Verwendung in Windelkonstruktionen oder bei anderen technischen Anwendungen mit erhöhten Polymerisatanteilen bei erhöhter Flächen- oder Volumenbelegung eine hohe Quellkapazität unter Druckbelastung aufweisen.

Es wurde nun gefunden, daß wasserquellbare Polymere mit hoher Retention, erhöhter Quellkapazität unter Belastungen mit mehr als 20 g/cm² sowie auch hoher Quellkapazität unter Belastung bei erhöhter Belegungsdichte erhalten werden, wenn pulverförmige, wasserunlösliche, vernetzte, wäßrige oder seröse Flüssigkeiten wie Blut absorbierende Polymere, gebildet aus

- a) 55 - 99,9 Gew.-% polymerisierten ungesättigten, polymerisierbaren Säuregruppen enthaltenden Monomeren, die zu mindestens 25 Mol-% neutralisiert sind,
- b) 0 - 40 Gew.-% polymerisierten ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren,
- c) 0,1 - 5 Gew.-% eines Vernetzungsmittels und
- d) 0 - 30 Gew.-% eines wasserlöslichen Polymeren

wobei die Gewichtsmenge a) bis d) auf wasserfreies Polymer bezogen ist und die mit einer mit mindestens zwei funktionellen Gruppen der Polymeren, bevorzugt Säuregruppen, reaktionsfähigen Verbindung bei 150 °C - 250 °C oberflächenvernetzend behandelt wurden, nochmals mit 0,1 bis 5 Gew.-% einer, mit mindestens zwei funktionellen Gruppen der Polymeren reaktionsfähigen Verbindung in Gegenwart von 0,1 - 5 Gew.-% Wasser, bei Temperaturen von 150 °C - 250 °C oberflächenvernetzend behandelt werden. Die Säuregruppen der Polymeren sind bevorzugt Carboxylgruppen.

Entgegen den Beobachtungen, daß bei zunehmender Vernetzungsdichte eine Verschlechterung der Absorptionseigenschaften eintritt, werden durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise unter Wiederholung der oberflächenvernetzenden Behandlung Polymerisate erhalten, die überraschenderweise sowohl eine verbesserte Quellfähigkeit bei erhöhter Druckbelastung als auch bei erhöhter Flächenbelegung aufweisen.

Das erfindungsgemäß zu verwendende wasserabsorbierende Polymerisat wird erhalten durch Polymerisation von 55 - 99,9 Gew.-% Monomeren mit Säuregruppen, beispielsweise aus Acrylsäure, Methacrylsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure oder aus Mischungen dieser Monomeren; die Säuregruppen der Monomeren sind mindestens zu 25 Mol-% neutralisiert und liegen beispielsweise als Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze vor. Vorzugsweise liegt der Neutralisationsgrad bei mindestens 50 Mol-%. Besonders bevorzugt ist ein Polymerisat, das aus vernetzter Acrylsäure oder Methacrylsäure gebildet ist, die zu 50 - 80 Mol-% neutralisiert ist.

Als weitere Monomeren können für die Herstellung der wasserabsorbierenden Polymerisate 0 bis 40 Gew.-% Acrylamid, Methacrylamid, Hydroxyethylacrylat, Dimethylaminoalkyl(meth)acrylat, Dimethylaminopropylacrylamid oder Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid verwendet werden. Höhere Anteile als 40 % dieser Monomeren verschlechtern die Quellfähigkeit der Polymerisate.

Als Vernetzer können alle Verbindungen verwendet werden, die mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen oder eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung und eine gegenüber Säuregruppen reaktive funktionelle Gruppen tragen. Als Beispiele seien genannt: Acrylate und Methacrylate von Polyolen wie Butandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Polyglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrat oder Allylacrylat, Diallylacrylamid, Triallylamin, Diallylether, Methylenbisacrylamid oder N-Methylolacrylamid.

Als wasserlösliche Polymere können im wasserabsorbierenden Polymerisat 0 bis 30 Gew.-% teil- oder vollverseifter Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Stärke oder Stärkederivate, Polyglykole oder Polyacrylsäuren enthalten sein. Das Molekulargewicht dieser Polymeren ist unkritisch, solange sie wasserlöslich sind. Bevorzugte wasserlösliche Polymeren sind Stärke, Polyvinylalkohol oder Gemische dieser Polymeren. Der bevorzugte Gehalt an solchen wasserlöslichen Polymeren im wasserabsorbierenden Polymerisat liegt bei 1 - 5 Gew.-%, insbesondere wenn Stärke und/oder Polyvinylalkohol als lösliche Polymeren vorhanden sind. Die wasserlöslichen Polymeren können als Pfropfpolymeren mit den säuregruppenenthaltenden Polymeren vorliegen.

Neben Polymerisaten, die durch vernetzende Polymerisation teilneutralisierter Acrylsäure zu erhalten sind, werden bevorzugt solche verwendet, die zusätzlich Anteile von pfropfpolymerisierter Stärke oder von Polyvinylalkohol enthalten.

Hinsichtlich der Teilchenform des eingesetzten Absorber-Polymerisates bestehen keine speziellen Einschränkungen. Das Polymere kann in Form von kugelförmigen Partikeln vorliegen, die durch inverse Suspensionspolymerisation erhalten wurden, oder in Form von unregelmäßig geformten Teilchen, die durch Trocknung und Pulverisierung der Gelmasse aus der Lösungspolymerisation erhalten werden. Die Teilchengröße liegt normalerweise im Bereich zwischen 20 und 2.000 μm , bevorzugt zwischen 50 und 850 μm .

Die zur oberflächenvernetzende Behandlung unter Reaktion der mehrfach funktionellen Gruppen einer Verbindung mit dem pulverförmigen Polymeren notwendige thermische Behandlung wird bei Temperaturen von 150 °C- 250°C, bevorzugt bei 170°C - 200°C durchgeführt.

Die geeignete Temperatur ist abhängig von der Art des Behandlungsmittels und der Verweilzeit der Reaktionskomponenten bei gewählten Reaktionsbedingungen.

Beispielsweise muß die thermische Behandlung bei 150 °C über mehrere Stunden durchgeführt werden, während bei 250 °C wenige Minuten - z. B. 0,5 bis 5 Minuten - ausreichen, um die gewünschten Eigenschaften zu erzielen. Die oberflächenvernetzende thermische Behandlung kann in üblichen Trocknern oder Öfen, beispielsweise in Drehrohröfen, Paddeltrocknern, Tellertrocknern oder in Infrarottrocknern durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäß wiederholt durchzuführende oberflächenvernetzende Behandlung kann dabei unter denselben Bedingungen wie die erste Oberflächenvernetzung oder unter abgewandelten Bedingungen erfolgen.

Als mindestens zweifunktionelle, mit Säuregruppen reaktionsfähigen Verbindungen können demnach für die erste oberflächenvernetzende Behandlung und die erfindungsgemäße wiederholte Behandlung die gleichen oder verschiedene Verbindungen eingesetzt werden. Als derartige reaktionsfähige, oberflächenvernetzende Verbindungen werden Polyole, Polyamine, Alkylencarbonate allein oder in Mischung untereinander verwendet, wobei Ethylencarbonat, Glycerin, Dimethylpropionsäure, Polyethylenglykol und Triethanolamin bevorzugt sind. Die zur Oberflächenvernetzung eingesetzten Verbindungen können in Form wäßriger Lösungen verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel besitzen die Eigenschaft, daß sie große Mengen an Menstruationsblut, Urin oder andere Körperflüssigkeiten schnell absorbieren und sind

daher zur Verwendung in Windeln, Damenbinden und Inkontinenzartikeln oder in Artikeln zur Wundabdeckung besonders geeignet.

Die erfindungsgemäßen, zweimal nachbehandelten Polymeren werden in Absorber-artikel für die verschiedensten Anwendungszwecke eingesetzt, z. B. durch Mischen mit Papier, Fluff oder synthetischen Fasern oder Verteilen des Mittels zwischen Substraten aus Papier, Fluff oder nichtgewebten Textilien oder durch Verformung in Trägermaterialien zu einer Bahn.

Die Absorptionsfähigkeit und Absorptionsgeschwindigkeit der erfindungsgemäßen Polymerisate unter gleichzeitig einwirkender Druckbelastung ist gegenüber den Ausgangsprodukten sehr deutlich verbessert. Da die erfindungsgemäßen Mittel die absorbierten Flüssigkeiten auch unter Druck zurückhalten, sind die Mittel besonders anwendungsfreundlich. Sie sind bevorzugt geeignet, in höheren Konzentrationen – bezogen auf hydrophiles Fasermaterial wie Fluff – als dies bisher möglich war, d.h. bei reduziertem Fluffanteil eingesetzt zu werden und zeigen ausgezeichnete Absorptionseigenschaften in Konstruktionen, die 98 - 20 Gew.-% hydrophile Fasern und 2 - 80 Gew.-%, vorzugsweise 15 - 70 Gew.-% und besonders bevorzugt 25 - 60 Gew.-% des Absorberharzes enthalten.

Die nach den beschriebenen Verfahren erhaltenen Superabsorber weisen überraschenderweise eine bedeutende Verbesserung der Aufnahme von Flüssigkeit unter Druck bei gleichzeitig hoher Gelstärke und hohen Retentionen auf, wobei insbesondere eine sehr hohe Anfangsgeschwindigkeit der Flüssigkeitsaufnahme unter Druck erreicht wird, so daß 80 % der Gesamtkapazität bereits nach 15 Minuten erreicht werden.

Die Polymeren gemäß der Erfindung besitzen bei Retentionswerten von mehr als 34 g/g eine Quellkapazität von mehr als 22 g/g für 0,9 %ige NaCl-Lösung bei einer Belastung mit 40 g/cm². Bei einer Belastung mit 60 g/cm² werden mehr als 18 g/g 0,9%ige NaCl-Lösung aufgenommen.

Besonders deutlich werden die Unterschiede zu Polymeren nach dem Stand der Technik. Bei Verdopplung der Flächenbeladung und einer Belastung mit 40 g/cm² haben die in EP 0 339 461 A beschriebenen Polymeren eine Quellkapazität von 9 g 0,9%iger NaCl-Lösung pro Gramm, während die erfindungsgemäßen Polymeren mehr als 18 g/g aufnehmen.

In einem die Praxis simulierenden Test zur Bestimmung der Saugfähigkeit von Polymeren unter Druck zeigen die erfindungsgemäßen Superabsorber eine verbesserte Saugkraft bei erhöhter Belastung.

Die erfindungsgemäßen Polymeren besitzen bei hoher Quellkapazität bzw. Retention einen deutlich höheren Quelldruck als bekannte Superabsorber.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate sind weiterhin für die Anwendung als Wasser oder wässrige Flüssigkeiten absorbierende Komponente in strom- oder lichtleitenden Kabeln, als Komponente in Verpackungsmaterialien sowie als Bodenverbesserungsmittel und als künstlicher Nährboden zur Pflanzenzucht geeignet.

Testmethoden

Zur Charakterisierung der wasserabsorbierenden Polymerisate wurden Retention (TB) und Aufnahme unter Druck (AUL) für 0,9%ige NaCl-Lösung gemessen sowie der Quelldruck bestimmt.

a) Die Retention wird nach der Teebeutelmethode und als Mittelwert aus drei Messungen angegeben. Etwa 200 mg Polymerisat werden in einen Teebeutel eingeschweißt und für 20 Minuten in 0,9%ige NaCl-Lösung getaucht. Anschließend wird der Teebeutel in einer Schleuder (23 cm Durchmesser, 1.400 Upm) 5 Minuten geschleudert und gewogen. Einen Teebeutel ohne wasserabsorbierendes Polymerisat läßt man als Blindwert mitlaufen.

$$\text{Retention} = \frac{\text{Auswaage} - \text{Blindwert}}{\text{Einwaage}} \text{ g/g}$$

b) Die Aufnahme von 0,9%iger NaCl-Lösung unter Druck (Druckbelastung: 20, 40, 60 g/cm²) wird nach der in der EP 0 339 461 A, Seite 7, beschriebenen Methode bestimmt:

In einen Zylinder mit Siebboden gibt man die Einwaage an Superabsorber und belastet das Pulver mit einem Stempel, der einen Druck von 20, 40 bzw. 60 g/cm² ausübt. Der Zylinder wird anschließend auf einen Demand-Absorbency-Tester (DAT) gestellt, wo

man den Superabsorber eine Stunde lang 0,9%ige NaCl-Lösung aufnehmen läßt. Diese Prüfung wird bei verdoppelter bzw. verdreifachter Einwaage an Superabsorber bei einem Druck von 40 g/cm² wiederholt.

c) Die Bestimmung des Quelldrucks erfolgt mit Hilfe des Stevens L. F. R. A. Texture Analyser, C. Stevens & Son Ltd, Laboratory Division, St. Albans AL1 1 Ex Hertfordshire, England.

Der zum Gerät gehörende zylindrische Meßkörper aus Glas hat eine Höhe von 3,5 cm und einen Durchmesser von 2,5 cm. Die Kreisfläche des Zylinders beträgt somit 4,91 cm².

Es werden 0,500 g Superabsorber der Fraktion 20 - 50 mesh in den dazugehörigen Meßzylinder mit 2,7 cm Durchmesser eingewogen und mit 10 ml 0,9%iger NaCl-Lösung versetzt. Danach wird der Meßzylinder mit Hilfe einer Hebebühne so weit hochgefahren, bis der Stand der Unterkante des zylindrischen Meßkörpers von der Oberfläche der sich im Meßzylinder befindlichen Probe 12 mm beträgt. Durch die Ausdehnung des Gels wird der Meßzylinder nach oben gegen eine Zwei-Weg-Kraftmeßzelle gedrückt und am Gerät in Gramm angezeigt.

d) Zur Bestimmung der Saugfähigkeit der Polymeren aus einer Matrix wird ein rundes Fluff-Pad von 6 cm Durchmesser und 2 g Gewicht liegend in einer Petrischale mit verschiedenen Mengen 0,9%ige NaCl-Lösung getränkt. In einen Plexiglaszylinder von 25,8 mm Innendurchmesser, der am Boden ein Siebgewebe hat (Maschenweite 36 µm), werden 0,20 g Polymeres eingewogen und mit einem 106 g schweren Stempel von 25 mm Durchmesser belastet. Die Zylindergruppe (Zylinder, Polymeres und Stempel) wird gewogen (A) und in die Mitte des befeuchteten Pads gestellt. Nach einer Stunde wird die Zylindergruppe zurückgewogen (B).

$$\text{Saugfähigkeit} = \frac{B - A}{0,20} \cdot \text{g/g}$$

Beispiele**Vergleichspolymeres A**

Eine durch Lösungspolymerisation gewonnene, mit Triallylamin vernetzte Polyacrylsäure, die zu 70 Mol-% neutralisiert als Natriumsalz vorlag, wurde nach dem Trocknen und Mahlen auf 90 bis 850 μm abgesiebt und entsprechend DE 40 20 780 mit 1 Gew.-% einer 50%igen Ethylencarbonatlösung nachbehandelt. Die Kenndaten sind in Tab. 2 und 3 aufgelistet.

Tab. 2

Retention (g/g)	Aufnahme unter Druck (AUL)			Quelldruck (g)
	20 g/cm ² (g/g)	40 g/cm ² (g/g)	60 g/cm ² (g/g)	
39,5	28,0	16,0	9,5	440

Tab. 3: Aufnahme in Abhängigkeit von der Flächenbelegung

Flächenbelegung (mg/cm ²)	31,6	63,2	94,7
Aufnahme unter Druck (AUL) (g/g) bei 40 (g/cm ²)	16,0	8,2	6,0

Beispiel 1

Vergleichspolymeres A wird kontinuierlich mit 1000 kg/h einem Paddelmischer zugeführt und mit 1 Gew.-% einer 50%igen Ethylencarbonatlösung vermischt. Die Behandlungslösung wird mittels einer Zweistoffdüse im Mischer fein verteilt aufgegeben.

Zur thermischen Behandlung werden kontinuierlich 90 kg/h der Mischung in einen Trockner dosiert, der mit rotierenden, diskusförmigen Mischelementen ausgerüstet ist, die mit Dampf von 185 °C beheizt werden. Anschließend wird die Mischung im Wirbelbett mit Luft abgekühlt. Die Kenndaten des erhaltenen Polymeren sind in Tab. 4 und 5 aufgelistet.

Tab. 4

Retention (g/g)	Aufnahme unter Druck (AUL)			Quelldruck (g)
	20 g/cm ² (g/g)	40 g/cm ² (g/g)	60 g/cm ² (g/g)	
35,5	33,0	25,0	20,5	770

Tab. 5: Aufnahme in Abhängigkeit von der Flächenbelegung

Flächenbelegung (mg/cm ²)	31,6	63,2	94,7
Aufnahme unter Druck (AUL) (g/g) bei 40 (g/cm ²)	25,0	20,5	16

Beispiel 2

1000 kg Vergleichspolymeres A werden wie in Beispiel 1 mittels einer Zweistoffdüse mit einer Lösung aus 2 kg Glycerin, 10 kg Wasser und 12 kg Ethanol kontinuierlich vermischt und in einem Silo zwischengelagert.

80 kg des oberflächenvernetzend behandelten Polymerenpulvers werden kontinuierlich stündlich in einen mit Dampf von 180 °C beheizten, mit sichelförmigen Mischelementen ausgerüsteten Paddeltrockner dosiert und nach einer mittleren Verweilzeit von ca. 30 Minuten in einer gekühlten Förderschnecke abgekühlt. Die Prüfdaten des pulverförmigen Polymeren sind in Tab. 6, 7 und 8 aufgelistet.

Tab. 6

Retention (g/g)	Aufnahme unter Druck (AUL)			Quelldruck (g)
	20 g/cm ² (g/g)	40 g/cm ² (g/g)	60 g/cm ² (g/g)	
36,5	32	24	19	680

Tab. 7: Aufnahme unter Druck in Abhängigkeit von der Flächenbelegung

Flächenbelegung (mg/cm ²)	31,6	63,2	94,7
Aufnahme unter Druck (AUL) (g/g) bei 40 (g/cm ²)	24,5	21	15

Tab. 8: Bestimmung der Saugfähigkeit unter Belastung aus einer Matrix

	Polymeres nach Beispiel 2	Vergleichspolymeres A
Kochsalzlösung im Pad (g)	Vom Polymeren aufgesaugte Menge an Kochsalzlösung (g/g)	
30	29,0	23,0
21	24,5	16,0
15	21,0	10,5
9	15,0	10,0

Vergleichspolymeres B

Eine durch Lösungspolymerisation in Gegenwart von 3 Gew.-% Polyvinylalkohol (bezogen auf Acrylsäure) gewonnene, mit Trimethylolpropantriacyrlat vernetzte Polyacrylsäure, die zu 70 Mol-% neutralisiert als Natriumsalz vorlag, wurde nach dem Trocknen und Mahlen auf eine Korngröße von 120 bis 500 µm abgesiebt.

Die Nachbehandlung des mit 1 Gew.-% einer 50%igen wäßrigen Ethylencarbonatlösung beschichteten Polymerpulvers erfolgt im Drehrohrföfen entsprechend DE 40 20 780. Die Prüfdaten des erhaltenen pulverförmigen Polymeren sind in Tab. 9 aufgelistet.

Tab. 9

Retention (g/g)	Aufnahme unter Druck (AUL)			Quelldruck (g)
	20 g/cm ² (g/g)	40 g/cm ² (g/g)	60 g/cm ² (g/g)	
42	27	12,5	9,0	380

Beispiel 3

Das Vergleichspolymere B wird in einem hochtourig laufenden Mischer tropfenweise mit 2 Gew.-% einer Lösung aus 5 Teilen Polyethylenglykol 300, 10 Teilen Wasser und 5 Teilen Ethanol vermischt und anschließend in einem auf 180 °C vorgeheizten Drehrohrföfen mit Brüdenabsaugung 60 Minuten erwärmt. Nach Abkühlung und Absiebung von 0,6 % Überkorn zeigt das pulverförmige Polymere folgende Kenndaten:

Tab. 10

Retention (g/g)	Aufnahme unter Druck (AUL)			Quelldruck (g)
	20 g/cm ² (g/g)	40 g/cm ² (g/g)	60 g/cm ² (g/g)	
36	30,5	22	18	650

Patentansprüche

1. Pulverförmiges unlösliches, wasserquellbares, vernetztes, Wasser, wäßrige oder seröse Flüssigkeiten absorbierendes Polymerisat, gebildet aus

- a) 55 - 99,9 Gew.-% polymerisierten ungesättigten, polymerisierbaren, säuregruppenenthaltenden Monomeren, die zu mindestens 25 Mol% neutralisiert sind,
- b) 0 - 40 Gew.-% polymerisierten ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren,
- c) 0,1 - 5,0 Gew.-% eines Vernetzungsmittels und
- d) 0 - 30 Gew.-% eines wasserlöslichen Polymeren,

wobei die Gewichtsmengen a) bis d) auf wasserfreies Polymer bezogen sind, und das Polymerisatpulver mit einer mindestens zweifunktionellen, mit Säuregruppen reaktionsfähigen Verbindung auf eine Temperatur von 150 °C - 250 °C unter Vernetzung der Oberfläche erhitzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisatpulver nochmals der oberflächenvernetzenden Behandlung mit 0,1 - 5 Gew.-% einer mindestens zweifunktionellen, mit Säuregruppen reaktionsfähigen Verbindung bei einer Temperatur von 150 °C - 250 °C unterworfen wird.

2. Absorbierendes Polymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Retention von mindestens 34 g einer 0,9%igen Natriumchloridlösung pro g Harz, eine Aufnahme von mindestens 18 g, bevorzugt mindestens 20 g einer 0,9%igen Natriumchloridlösung pro g Harz unter einem Druck von 60 g/cm² und eine Aufnahme von mindestens 12 g einer 0,9%igen Natriumchloridlösung pro g Harz bei einer Flächenbelegung von über 90 mg Harz pro cm² sowie einen Quelldruck von mindestens 600 g aufweist.
3. Absorbierendes Polymerisat nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß es aus Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure als säuregruppenhaltigen Monomeren gebildet ist.

4. Absorbierendes Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Säuregruppen enthaltenen Monomeren zu mindestens 50 Mol% neutralisiert sind.
5. Wasserabsorbierendes Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es aus Acrylsäure, die zu 50 - 80 Mol% neutralisiert ist, gebildet ist.
6. Wasserabsorbierendes Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß wasserlösliche Polymere in Konzentrationen von 1 - 5 Gew.-% eingesetzt werden.
7. Wasserabsorbierendes Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliche Polymere Stärke und/oder Polyvinylalkohol eingesetzt werden.
8. Absorbierendes Polymerisat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Säuregruppen des Polymeren Carboxylgruppen sind und die nochmalige oberflächenvernetzende Behandlung mit demselben vernetzenden Mittel und wie in der ersten Behandlungsstufe erfolgt.
9. Absorbierendes Polymer nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Säuregruppen des Polymeren Carboxylgruppen sind und die nochmalige oberflächenvernetzende Behandlung mit einem zur ersten Behandlungsstufe unterschiedlichen vernetzenden Mittel oder mit Mischungen solcher Mittel erfolgt.
10. Absorbierendes Polymer nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die oberflächenvernetzenden Mittel Polyole, Polyamine, Alkylencarbonate sind.
11. Absorbierendes Polymer nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die oberflächenvernetzenden Mittel Ethylencarbonat, Glycerin, Dimethylolpropionsäure, Polyethylenglykol und Triethanolamin sind und die Mittel gegebenenfalls in Form wäßriger Lösungen verwendet werden.
12. Verfahren zur Herstellung eines pulverförmigen, wasserunlöslichen, vernetzten, wäßrige und seröse Flüssigkeiten absorbierenden Polymerisates, das aus

- a) 55 - 99,9 Gew.-% polymerisierten ungesättigten, polymerisierbaren, säuregruppenenthaltenden Monomeren, die mindestens zu 25 Mol% neutralisiert sind,
- b) 0 - 40 Gew.-% polymerisierten ungesättigten, mit a) copolymerisierbaren Monomeren,
- c) 0,1 - 5,0 Gew.-% eines Vernetzungsmittels,
- d) 0 - 30 Gew.-% eines wasserlöslichen Polymeren,

wobei die Gewichtsmengen a) bis d) auf wasserfreies Polymer bezogen sind, und das Polymerisatpulver mit einer mindestens zweifunktionellen, mit Säuregruppen reaktionsfähigen Verbindung auf eine Temperatur von 150 °C - 250 °C erhitzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisatpulver nochmals der oberflächenver-netzenden Behandlung mit 0,1 - 5 Gew.-% einer mindestens zweifunktionellen, mit Säuregruppen reaktionsfähigen Verbindung bei einer Temperatur von 150 °C - 250 °C unterworfen wird.

- 13. Verwendung von wasserabsorbierenden Polymerisaten nach den Ansprüchen 1 bis 11 als Absorptionsmittel für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten, insbesondere in Konstruktionen zur Aufnahme von Körperflüssigkeiten.
- 14. Verwendung von Polymerisaten nach den Ansprüchen 1 bis 11 in Wasser und wäßrigen Flüssigkeiten absorbierenden Konstruktionen, die hydrophile Fasern und 2 - 80 Gew.-% pulverförmiges Polymerisat bezogen auf Gesamtgewicht enthalten.
- 15. Verwendung von Polymerisaten nach den Ansprüchen 1 bis 11 als Wasser oder wäßrige Flüssigkeiten absorbierende Komponente in strom- oder lichtleitenden Kabeln, als Komponente in Verpackungsmaterialien, als Bodenverbesserungsmittel und als künstlicher Boden zur Pflanzenzucht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 94/03153

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 A61L15/00 C08F8/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61L C08F C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 317 106 (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO., LTD.) 24 May 1989 see claims 1-10 ---	1
A	EP,A,0 031 628 (THE PROCTOR & GAMBLE COMPANY) 8 July 1981 see claims 1-13 ---	1
A	FR,A,2 559 158 (ARAKAWA KAGAKU KOGYO K.K.) 9 August 1985 see claims 1-8 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 December 1994

Date of mailing of the international search report

23.12.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter. nat. Application No

PCT/EP 94/03153

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0317106	24-05-89	DE-A- 3878533 JP-A- 1207327 KR-B- 9404534	25-03-93 21-08-89 25-05-94
EP-A-0031628	08-07-81	US-A- 4295987 CA-A- 1165946 JP-A- 56103208	20-10-81 17-04-84 18-08-81
FR-A-2559158	09-08-85	JP-B- 1053974 JP-C- 1779799 JP-A- 60163956 DE-A,C 3503458 US-A- 4587308	16-11-89 13-08-93 26-08-85 08-08-85 06-05-86

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/03153

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A61L15/00 C08F8/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 A61L C08F C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 317 106 (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO., LTD.) 24. Mai 1989 siehe Ansprüche 1-10 ---	1
A	EP,A,0 031 628 (THE PROCTOR & GAMBLE COMPANY) 8. Juli 1981 siehe Ansprüche 1-13 ---	1
A	FR,A,2 559 158 (ARAKAWA KAGAKU KOGYO K.K.) 9. August 1985 siehe Ansprüche 1-8 -----	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Dezember 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23.12.94

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Permentier, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/03153

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0317106	24-05-89	DE-A-	3878533	25-03-93
		JP-A-	1207327	21-08-89
		KR-B-	9404534	25-05-94

EP-A-0031628	08-07-81	US-A-	4295987	20-10-81
		CA-A-	1165946	17-04-84
		JP-A-	56103208	18-08-81

FR-A-2559158	09-08-85	JP-B-	1053974	16-11-89
		JP-C-	1779799	13-08-93
		JP-A-	60163956	26-08-85
		DE-A, C	3503458	08-08-85
		US-A-	4587308	06-05-86
